

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 30 528 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 J 23/46
C 07 C 1/12
C 07 C 9/04

②① Aktenzeichen: 195 30 528.0
②② Anmeldetag: 19. 8. 95
④③ Offenlegungstag: 20. 2. 97

DE 195 30 528 A 1

⑦① Anmelder:
Dornier GmbH, 88090 Immenstaad, DE
⑦④ Vertreter:
Meel, T., Dipl.-Phys., Pat.-Ass., 88709 Meersburg

⑦② Erfinder:
Steinwandel, Jürgen, Dr.rer.nat., 88690
Uhlidingen-Mühlhofen, DE; Staneff, Theodor,
Dipl.-Ing., 88697 Bermatingen, DE; Weitkamp, Jens,
Prof. Dr.-Ing., 72160 Horb, DE; Ernst, Stefan, Dr.-Ing.,
61350 Bad Homburg, DE; Schmid, Dirk, Dipl.-Chem.,
72124 Pliezhausen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-OS 23 63 137

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Katalysator für die Methanisierung von Kohlendioxid
⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen CO₂-Methanisierungskatalysator, wobei das Trägermaterial ein durch Hydrolyse eines Tetraalkylorthotitanates hergestelltes Titandioxid ist.

DE 195 30 528 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12.96 602 068/325

8/26

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Metall-Trägerkatalysator, und zwar speziell einen Katalysator für die Methanisierung von Kohlendioxid.

Stand der Technik

Der Einsatz von Ruthenium als Aktivkomponente in Metall-Trägerkatalysatoren für die Kohlendioxid-Methanisierung ist bekannt. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Oxide eingesetzt, die bedingt durch ihre poröse Beschaffenheit eine große spezifische Oberfläche besitzen. Für die in der heterogenen Katalyse eingesetzten Kontakte ermöglicht dies die erwünschte hohe Dispersion der metallischen Aktivkomponente und deren Zugänglichkeit für gasförmige Reaktanten. Als sogenannte strukturelle Promotoren verhindern solche oft auf Basis von SiO_2 oder Al_2O_3 hergestellten Katalysatorträger das Sintern der Metallkomponente unter Reaktionsbedingungen und verbessern somit das Standzeitverhalten des Katalysators. Besonders aktive Katalysatoren für die Methanisierung von Kohlendioxid werden bei Verwendung von Titandioxid als Trägermaterial erhalten. Es wird vermutet, daß diese hohe Aktivität auf spezifischen Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponente und dem Träger beruht (G. L. Haller und D. E. Renasco, Adv. Catal. 36, 173/235 (1989)). Um Titandioxid mit der gewünschten hohen Porosität zu erhalten, sind besondere Herstellungsverfahren erforderlich. Ein häufig als Katalysatorträger verwendetes Titandioxid wird durch Flammenhydrolyse von Titantrichlorid gewonnen (TiO_2 , Typ P25, Degussa) (M. Dankmann et al., Catal. Today 14, 225/242 (1992)). Katalysatoren auf der Basis dieses TiO_2 -Trägers, imprägniert mit RuCl_3 , zeigen hohe Aktivität in der Fischer-Tropsch-Synthese (K. R. Krishna und A. R. Bell, J. Catal. 30, 597/610 (1991)). Beim Einsatz in der CO_2 -Methanisierung zeigen ähnliche Katalysatorsysteme ebenfalls hohe Aktivität (M. R. Prairie et al., J. Catal. 129, 130/144 (1991)).

Aufgabe der Erfindung ist es, einen weiteren CO_2 -Methanisierungskatalysatoren mit guter Aktivität zu schaffen.

Diese Aufgabe wird mit dem Gegenstand des Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen sowie Verfahren zur Herstellung sind Gegenstände weiterer Ansprüche.

Erfindungsgemäß wird als Trägermaterial Titandioxid eingesetzt, wobei die Herstellung des Titandioxids durch Hydrolyse einer Lösung eines Tetraalkylorthotitanates ($\text{Ti}(\text{OR})_4$, R = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) — bevorzugt in Isopropanol mit einem Überschuß an bidestilliertem Wasser — erfolgt. Es wurde gefunden, daß ein derartiger Katalysator für die Methanisierung von CO_2 sehr gut geeignet ist.

Als Aktivkomponente des Katalysators wird in einer bevorzugten Ausführungsform Ruthenium verwendet.

Die Aktivkomponente, z. B. Ruthenium wird nach bekannten Imprägnierungsmethoden (z. B.: K. E. Karakitsou und X. E. Verekios, J. Catal. 134, 629/643 (1992); J. P. S. Badyal et al., J. Catal. 129, 486/496 (1991)) auf den Träger aufgebracht (typische Beladungen mit Ru: 0,5 bis 5 Massen-%). Das Aufbringen der Aktivkomponente erfolgt durch Imprägnierung des Trägers mit einer wäßrigen Lösung von Rutheniumnitrosylnitrat bzw. Rutheniumchlorid.

Eine weitere Möglichkeit zur Auftragung des Ruthe-

niums besteht darin, zur Hydrolyse des $\text{Ti}(\text{OR})_4$ eine wäßrige Rutheniumsalzlösung zu verwenden. In diesem Falle erfolgen Trägerfällung und Aufbringen der Metallkomponente in einem Schritt.

Im folgenden soll anhand einiger Ausführungsbeispiele die Erfindung näher erläutert werden, ohne sie jedoch auf die dort gewählten Versuchsbedingungen einschränken zu wollen.

Beispiel 1

Im folgenden Beispiel ist die Synthese von Titandioxid beschrieben:

Zu einer Lösung von 35,6 g Tetrapropylorthotitanat in 80 cm^3 Isopropanol werden bei 298 K unter Rühren 120 cm^3 bidestilliertes Wasser langsam zugetropft. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und bei 383 K für 12 h getrocknet. Anschließend wird 12 h bei 773 K an Luft calciniert.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Imprägnierung eines nach Beispiel 1 synthetisierten Titandioxids mit Rutheniumnitrosylnitrat:

Zur Herstellung von 3,8% Ru/TiO_2 werden 5 g des nach Beispiel 1 hergestellten Trägermaterials in einer Lösung von 600 mg $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ in 200 cm^3 bidestilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wird für 6 h bei 353 K gerührt und danach bei 373 K bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wird bei 383 K für 12 h im Vakuum (30 mbar) getrocknet.

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die Imprägnierung eines nach Beispiel 1 hergestellten Titandioxids mit Rutheniumchlorid:

Zur Herstellung von 3,8% Ru/TiO_2 werden 5 g des nach Beispiel 1 hergestellten Trägermaterials in einer Lösung von 500 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 0,1 molarer Salzsäure suspendiert. Danach wird mit 0,1-molarer Natronlauge auf $\text{pH} = 4,5$ eingestellt und unter Rühren bei 353 K bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wird für 24 h bei 393 K getrocknet und für 12 h bei 648 K unter N_2 -Atmosphäre calciniert.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Katalysators 3,8% Ru/TiO_2 durch Einsatz einer wäßrigen Rutheniumnitrosylnitratlösung als Hydrolyseagens.

Zu einer Lösung von 35,6 g Tetrapropylorthotitanat in 80 cm^3 Isopropanol wird bei 298 K unter Rühren eine Lösung von 720 mg $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ in 120 cm^3 bidestilliertem Wasser langsam zugetropft. Die entstandene Suspension wird unter Rühren bis zur Trockene eingedampft und der entstandene Niederschlag bei 383 K für 12 h getrocknet. Anschließend wird 12 h bei 573 K an Luft calciniert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden unter folgenden Bedingungen in einer Normaldruckströmungsapparatur mit Festbettreaktor aus Glas getestet:

Katalysatormasse m_{Kat} : 0,3 bis 1,5 g
Pelletdurchmesser d_p : 0,2 bis 0,3 mm
Stoffmengenverhältnis der Reaktanten:
am Reaktoreingang $\dot{n}(\text{H}_2)/\dot{n}(\text{CO}_2)$: 4

Reaktortemperatur T_R : 370 bis 670 K
 Katalysatorbelastung
 (massenbezogene Verweilzeit $m_{Kat}/\dot{n}(CO_2)$: 100 bis
 200 kgs/mol

Formierbedingungen:

Formiergas: $n(Ar)/n(H_2) = 1$

Raumgeschwindigkeit SV: 500 h⁻¹

Temperatur T: 493 K

Die Analyse des Produktgases erfolgt periodisch durch Kapillargaschromatographie von on-line entnommenen Proben und kontinuierlich durch Infrarot-Gasanalyse für die Komponenten Kohlendioxid und Methan.

Anhand von Fig. werden die Ergebnisse der katalytischen Tests der erfindungsgemäßen CO₂-Methanisierungskatalysatoren dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 Laufzeitverhalten eines nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysators 3,8% Ru/TiO₂ in der Methanisierung von Kohlendioxid.

Fig. 2 Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an einem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Katalysator 3,8% Ru/TiO₂.

Fig. 3 Laufzeitverhalten eines nach Beispiel 1 und 3 hergestellten Katalysators 3,8% Ru/TiO₂ in der Methanisierung von Kohlendioxid.

Fig. 4 Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an einem nach Beispiel 1 und 3 hergestellten Katalysators 3,8% Ru/TiO₂.

Fig. 5 Laufzeitverhalten des nach Beispiel 4 hergestellten Katalysators 3,8% Ru/TiO₂ in der Methanisierung von Kohlendioxid

Fig. 6 Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an einem nach Beispiel 4 hergestellten Katalysator 3,8% Ru/TiO₂.

In Fig. 1 ist zu sehen, daß ein nach Beispiel 1 und Beispiel 2 hergestellter Katalysator bestehend aus 3,8% Ru auf Titandioxid nach einer ca. zweistündigen Einlaufphase ein stabiles Laufzeitverhalten zeigt. Eine Desaktivierung kann nicht festgestellt werden. In Fig. 2 ist der CO₂-Umsatz für Temperaturen im Bereich von 420 K bis 550 K angegeben.

Die Fig. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der katalytischen Tests eines entsprechend der Beispiele 1 und 3 hergestellten Katalysators bestehend aus 3,8% Ru auf Titandioxid. Die Bilder 5 und 6 zeigen die Ergebnisse des katalytischen Tests eines nach Beispiel 4 hergestellten Katalysators 3,8% Ru auf Titanoxid.

Es wird deutlich, daß nach den beschriebenen Methoden zur Imprägnierung des über Hydrolyse hergestellten Titandioxids aktive Katalysatoren für die CO₂-Methanisierung erhalten werden.

4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkomponente durch Imprägnierung auf das Trägermaterial aufgebracht wird.

5. Verfahren nach 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkomponente direkt bei der Herstellung des Trägermaterials aufgebracht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung mit Rutheniumnitrosylnitrat als Ausgangskomponente erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung mit Rutheniumchlorid als Ausgangskomponente erfolgt.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. CO₂-Methanisierungskatalysator, umfassend Aktivkomponente und Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein durch Hydrolyse eines Tetraalkylorthotitanates hergestelltes Titandioxid ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrolyseagens Isopropanol oder eine wäßrige Rutheniumsalzlösung verwendet wird.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkomponente Ruthenium ist.

- Leerseite -

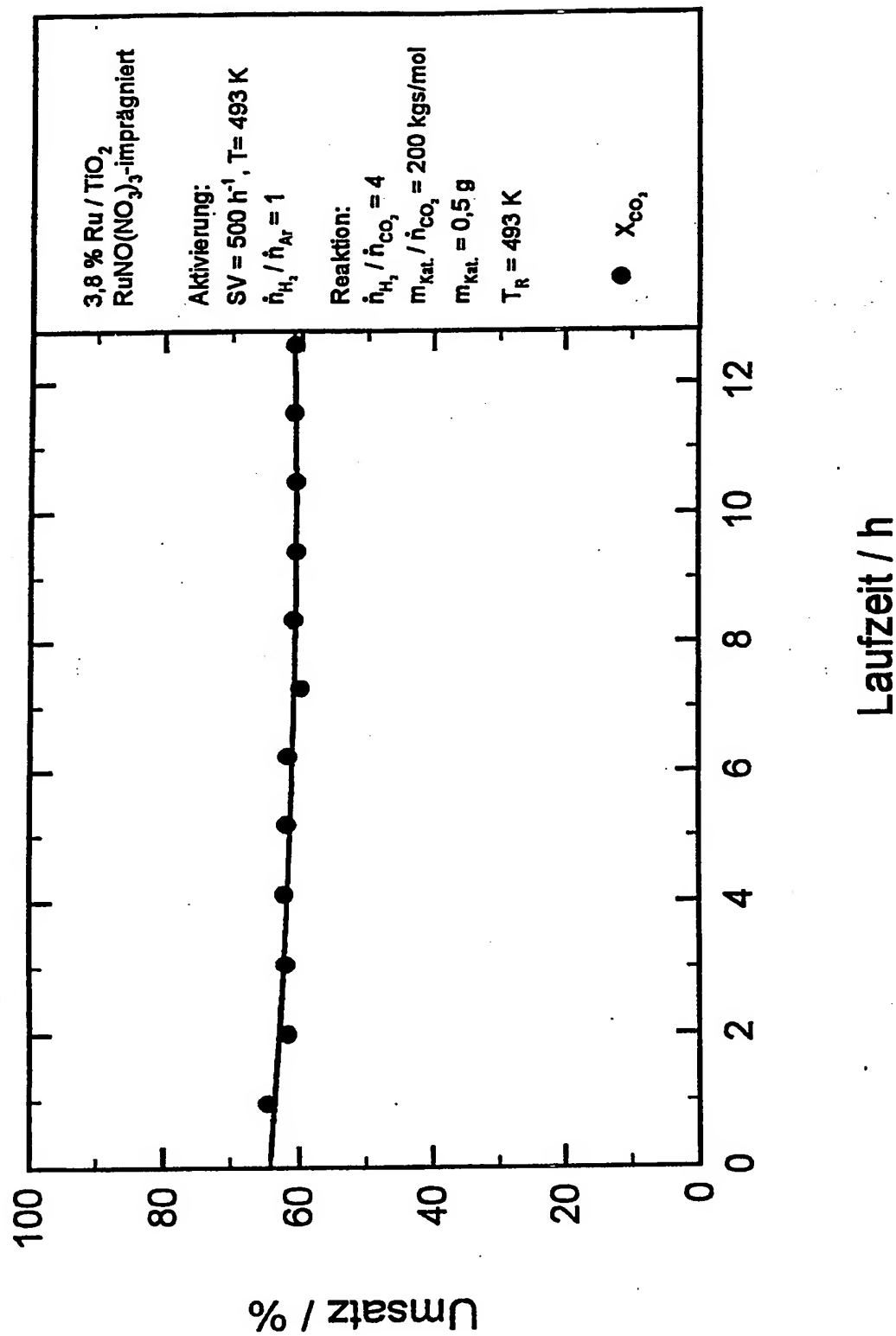
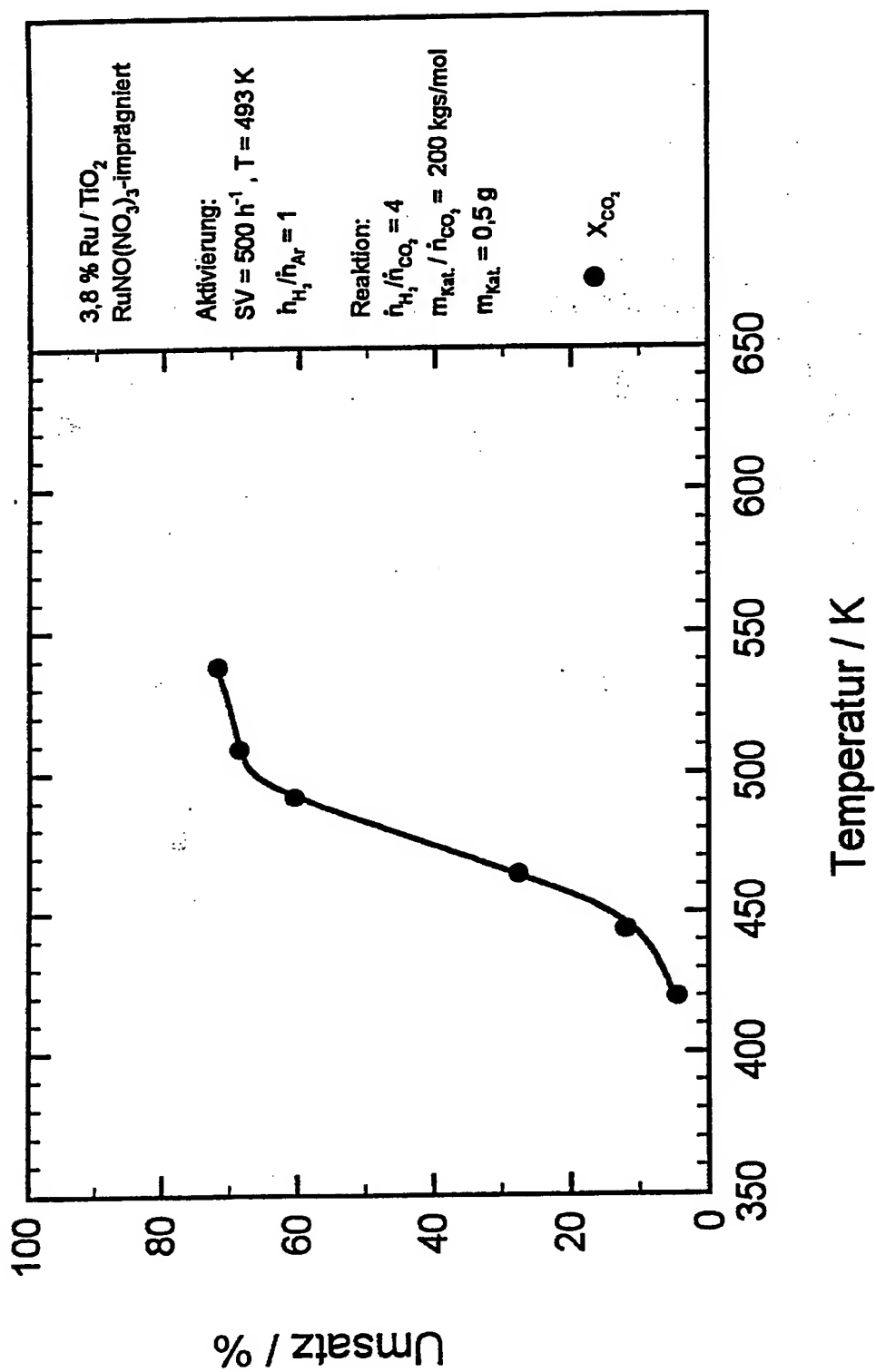


Fig. 1: Laufzeitverhalten von 3,8 % Ru / TiO₂ in der Methanisierung von Kohlendioxid.


 Fig. 2: Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an 3,8 % Ru / TiO₂.

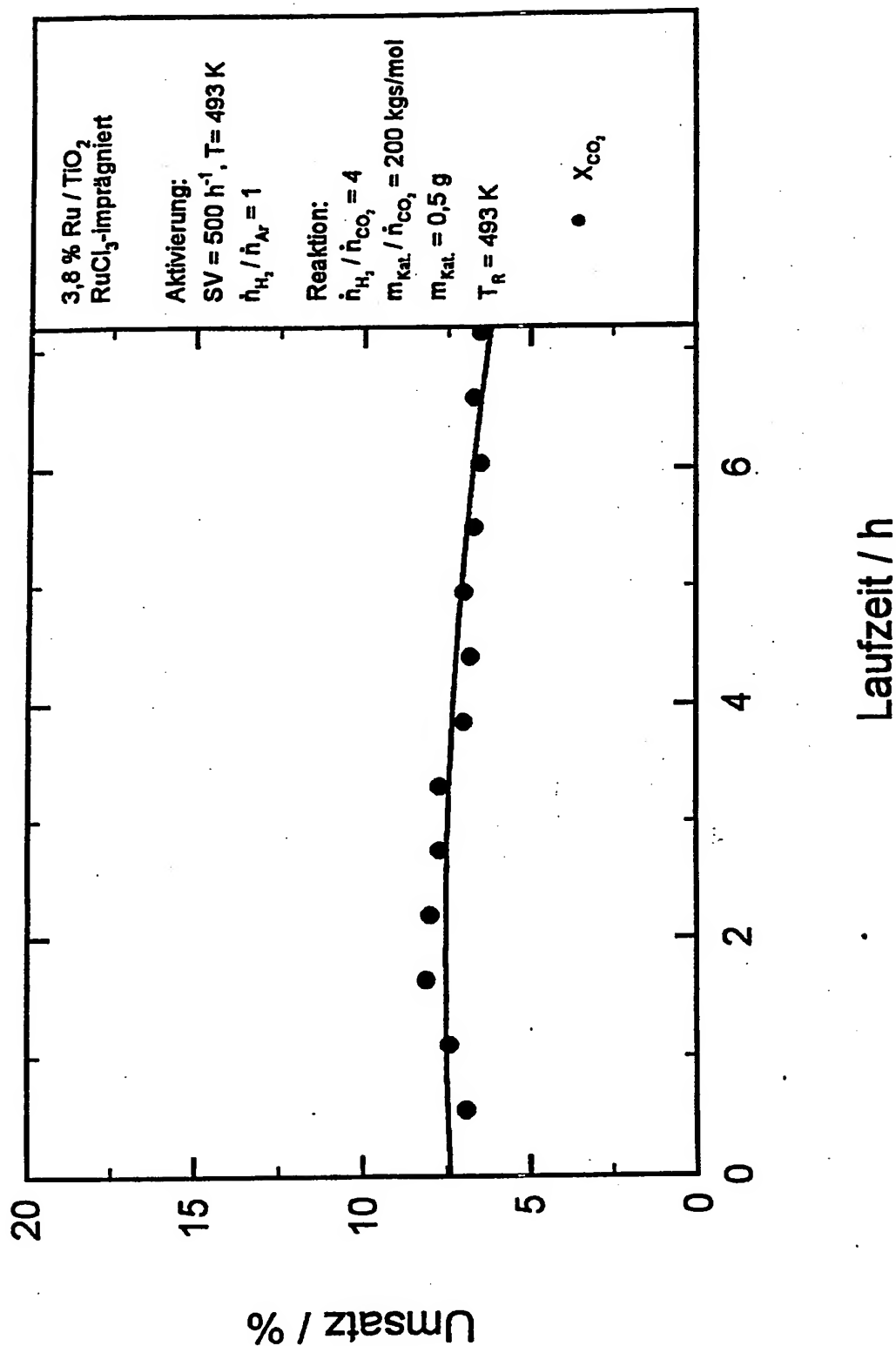


Fig. 3: Laufzeitverhalten von 3,8 % Ru / TiO₂ in der Methanisierung von Kohlendioxid.

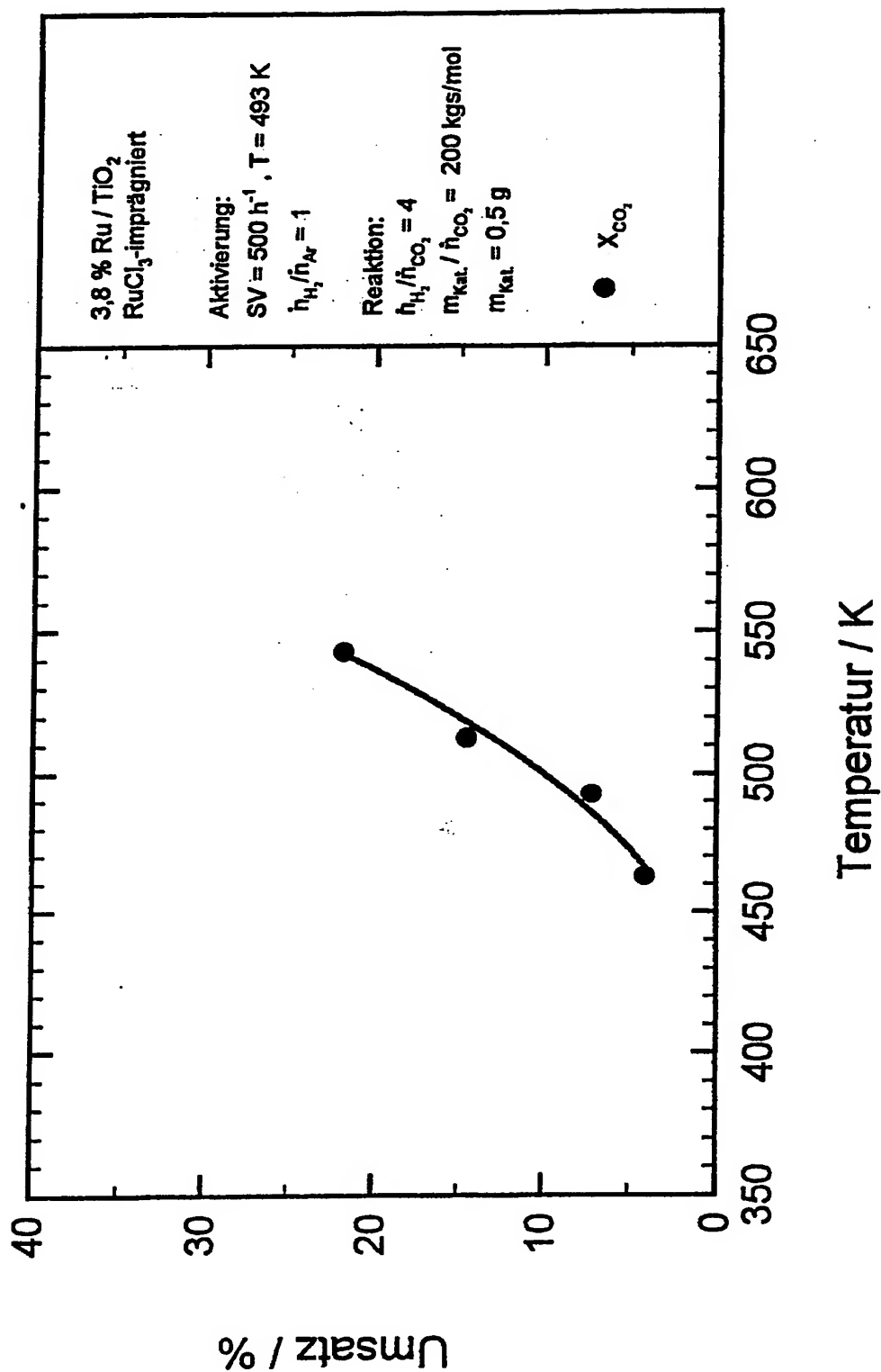


Fig 4 : Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an 3,8 % Ru / TiO₂.

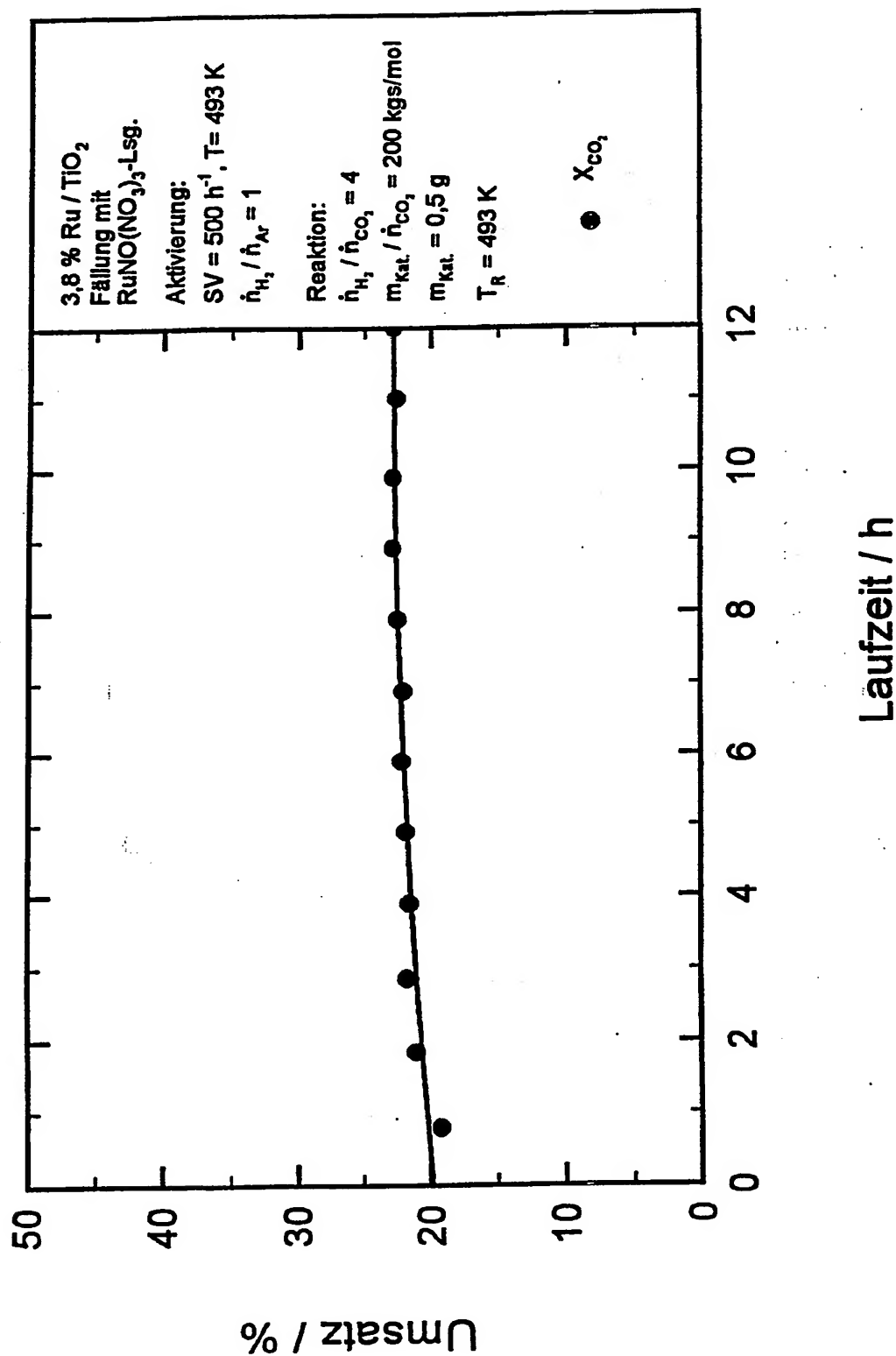


Fig. 5: Laufzeitverhalten des nach Beispiel 4 hergestellten Katalysators 3,8 % Ru / TiO₂ in der
 Methanisierung von Kohlendioxid.

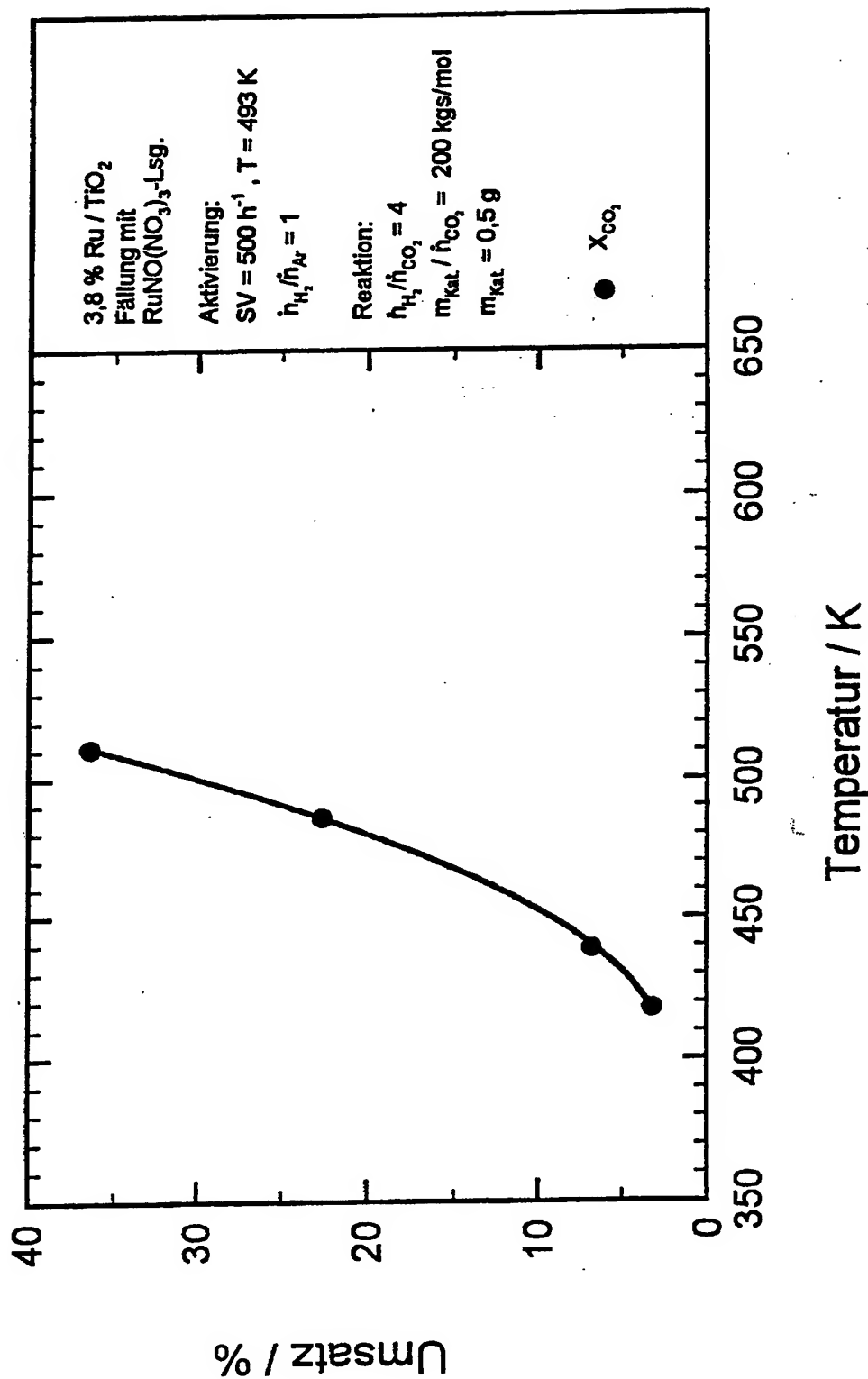


Fig 6 : Temperaturabhängigkeit der CO₂-Methanisierung an einem nach Beispiel 4 hergestellten Katalysator 3,8 % Ru / TiO₂.